

**Prepn. of solid esterquat used as hair care compsn. by quaternising fatty acid tri:ethanolamine ester - with alkylating agent, in presence of fatty alcohol, fatty acid mono:glyceride or di:alkyl ether as dispersant and opt. emulsifier**

**Patent Number : DE4308794**

*International patents classification : A61K-007/06 C07C-213/06 C07C-217/08 C07C-219/06 A61K-007/00 B01F-017/16 B01F-017/38 B01F-017/42 B01F-017/56 C07C-213/02 C07C-213/10 C07C-219/04 C07C-219/08*

**• Abstract :**

DE4308794 C Solid esterquats. are prep'd. by quaternising fatty acid triethanolamine esters of formula (I) with an alkylating agent, in presence of (a) a fatty alcohol, fatty acid monoglyceride or dialkyl ether as dispersant, and opt. of (b) a fatty alcohol polyglycol ether, fatty acid monoglyceride polyglycol ether, fatty acid polyglyceride polyglycol ether, polysorbate or alkyloligoglucoside as emulsifier. In the formula R1CO=6-22C (un)satd. acyl gp.; R2, R3=H or RICO; and m+n+p=0-10.

Pref., the emulsifier is an adduct of 10-40 FO onto esters of 12-18C fatty acids with technical oligoglycerol mixts. or onto sorbitan esters with lauric, palmitic, stearic and/or oleic acid.

USE/ADVANTAGE - A hair care compsn. contg. 14-86 wt.% of (I), 14-86% of dispersant, 5-30% of emulsifier and water to 100% is claimed. The compsn. may be a shampoo, rinse or setting compsn. (I) have better dispersibility in water and stability on storage, and are free from solvents, esp. alcohols. Aq. solns. of (I) remain homogeneous, with constant viscosity, on storage. The hair is more easily combed, and electrostatic charge is reduced. (Dwg.0/0)

EP-689532 B A process for the production of solid esterquats with improved dispersibility in water, in which fatty acid triethanolamine esters corresponding to formula (I): R1CO-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>p</sub>R3-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>-R2 (I) in which R1CO is a saturated and/or unsaturated acyl radical containing 6 to 22 carbon atoms, R2 and R3 independently of one another represent hydrogen or have the same meaning as RICO and n, m and p together have a value of 0 or 1 to 10, are quaternized with alkylating agents in known manner in the presence of dispersants selected from the group consisting of (a) fatty alcohols and/or (b) dialkyl ethers. (Dwg.0/0)

US5718891 A Solid esterquats. are prep'd. by quaternising fatty acid triethanolamine esters of formula (I) with an alkylating agent, in presence of (a) a fatty alcohol, fatty acid monoglyceride or dialkyl ether as dispersant, and opt. of (b) a fatty alcohol polyglycol ether, fatty acid monoglyceride polyglycol ether, fatty acid polyglyceride polyglycol ether, polysorbate or alkyloligoglucoside as emulsifier. In the formula R1CO=6-22C (un)satd. acyl gp.; R2, R3=H or RICO; and m+n+p=0-10.

Pref., the emulsifier is an adduct of 10-40 FO onto esters of 12-18C fatty acids with technical oligoglycerol mixts. or onto sorbitan esters with lauric, palmitic, stearic and/or oleic acid.

USE/ADVANTAGE - A hair care compsn. contg. 14-86 wt.% of (I), 14-86% of dispersant, 5-30% of emulsifier and water to 100% is claimed. The compsn. may be a shampoo, rinse or setting compsn. (I) have better dispersibility in water and stability on storage, and are free from solvents, esp. alcohols. Aq. solns. of (I) remain homogeneous, with constant viscosity, on storage. The hair is more easily combed, and electrostatic charge is reduced. (Dwg.0/0)

**• Publication data :**

Patent Family : DE4308794 C1 19940421 DW1994-14 C07C-219/06 6p \* AP: 1993DE-4308794 19930318  
 WO9421593 A1 19940929 DW1994-39 C07C-213/06 Ger 20p  
 AP: 1993WO-EP03152 19931110 DSNW: JP US DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE  
 EP-689531 A1 19960103 DW1996-06 C07C-213/06 Ger FD:  
 Based on WO9421592 AP: 1993WO-EP03150 19931110; 1994EP-0900123 19931110 DSR: DE ES FR  
 EP-689532 A1 19960103 DW1996-06 C07C-213/06 Ger FD:  
 Based on WO9421593 AP: 1993WO-EP03152 19931110; 1994EP-0900800 19931110 DSR: AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL PT  
 JP08507537 W 19960813 DW1997-02 C07C-217/08 16p FD:  
 Based on WO9421592 AP: 1993WO-EP03150 19931110; 1994JP-0520554 19931110  
 JP08507538 W 19960813 DW1997-02 C07C-217/08 17p FD:  
 Based on WO9421593 AP: 1993WO-EP03152 19931110; 1994JP-0520555 19931110  
 EP-689532 B1 19970528 DW1997-26 C07C-213/06 Ger 8p FD:  
 Based on WO9421593 AP: 1993WO-EP03152 19931110; 1994EP-0900800 19931110 DSR: AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL PT  
 DE59306618 G 19970703 DW1997-32 C07C-213/06 FD: Based on EP-689532; Based on WO9421593 AP: 1993DE-5006618 19931110; 1993WO-EP03152 19931110; 1994EP-0900800 19931110  
 ES2102183 T3 19970716 DW1997-35 C07C-213/06 FD: Based on EP-689532 AP: 1994EP-0900800 19931110  
 US5718891 A 19980217 DW1998-14 A61K-007/06 5p FD:  
 Based on WO9421593 AP: 1993WO-EP03152 19931110; 1994US-0318864 19941219  
 Priority n° : 1993DE-4308794 19930318; 1993DE-4335782 19931020  
Covered countries : 19

**• Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (HENK ) HENKEL KGAA  
 (PULC-) PULCRA SA  
Inventor(s) : BIGORRA J; PRAT E; BEHLER A; BIGORRA LLOSAS J; FABRY B; PI R; PRAT QUERALT E

Publications count : 10

Cited patents : DE4138630; EP---8839; WO9101295

• **Accession codes :**

Accession N° : 1994-110611 [14]  
Related Acc. N° : 1994-226433  
Sec. Acc. n° CPI : C1994-051110

• **Derwent codes :**

Manual code : CPI: A12-V04A D08-B04  
E07-A02D E07-A02G E10-A22D  
Derwent Classes : A96 D21 E16 E17

• **Update codes :**

Basic update code : 1994-14  
Equiv. update code : 1994-39; 1996-06;  
1997-26; 1997-32; 1997-35; 1998-14



⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

# ⑯ Patentschrift

⑯ DE 43 08 794 C 1

⑯ Int. Cl. 5:

**C 07 C 219/06**

C 07 C 217/08

C 07 C 213/06

C 07 C 213/10

A 61 K 7/06

B 01 F 17/42

B 01 F 17/56

// C08L 71/02, C08G

65/28, C07C 31/125,

33/02, 43/02, 69/30

DE 43 08 794 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑯ Patentinhaber:

Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE; Pulcra S.A.,  
Barcelona, ES

⑯ Vertreter:

Fabry, B., Dr.; Wolff, M., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.,  
Pat.-Ass., 4000 Düsseldorf; Schoenen, N., Dipl.-Phys.  
Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 47441 Moers; Mathes, N.,  
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Ass., 5600 Wuppertal

⑯ Erfinder:

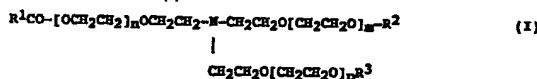
Prat, Ester, Alella, Barcelona, ES; Bigorra, Joaquim,  
Dr., Sabadell, Barcelona, ES

⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 41 38 630 A1  
DE 35 27 974 A1

⑯ Verfahren zur Herstellung von festen Esterquats mit verbesserter Wasserdispergierbarkeit

⑯ Feste Esterquats mit verbesserter Wasserdispergierbarkeit werden erhalten, indem man Fettsäuretriethanolaminester der Formel (I),



in der  $R^1CO$  für einen gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder  $R^1CO$  und  $n$ ,  $m$  und  $p$  in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 10 stehen, in Gegenwart von

- a) Dispergatoren, ausgewählt aus der Gruppe, die von Fettalkoholen, Fettsäuremonoglyceriden und Dialkylethern gebildet wird, und gegebenenfalls
- b) Emulgatoren, ausgewählt aus der Gruppe, die von Fettalkoholpolyglycolethern, Fettsäuremonoglyceridpolyglycolethern, Fettsäurepolyglyceridpolyglycolethern, Polysorbaten und Alkyloligoglucosiden gebildet wird, in an sich bekannter Weise mit Alkylierungsmitteln quaterniert.

DE 43 08 794 C 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft feste Esterquats mit verbesserter Wasserdispergierbarkeit, die man erhält, indem man Fetsäuretriethanolaminester in Gegenwart von Dispergatoren und gegebenenfalls Emulgatoren quaterniert, 5 Haarpflegemittel, die diese Stoffe enthalten sowie die Verwendung der Stoffe zur Herstellung von Haarpflegemitteln.

Schädigungen der Haarstruktur sind die Folge häufigen Bleichens, Dauerwellens, Färbens, starker UV-Belastung, Waschens der Haare mit entfettenden Tensiden sowie das Ergebnis einer normalen Alterung. Das Haar wird spröde und verliert seinen Glanz. Des Weiteren findet beim Kämmen des Haars eine elektrostatische 10 Aufladung statt, während die aufgerauhte Haaroberfläche Anlaß zu Verfilzungen und Verknotungen des Haars gibt und auf diese Weise das Kämmen erschwert. Haarpflegemittel mit einer kämmbarkeitsverbessernden Wirkung haben daher erhebliche Bedeutung auf dem Kosmetikmarkt erlangt. Derartige Mittel können beispielsweise in Form einer Spülung, eines Aerosol-Schaums oder auch in Form von Emulsionen (Creme-Rinses) 15 nach der Haarwäsche im noch nassen Haar verteilt und entweder nach einigen Minuten Einwirkungszeit ausgespült oder auf dem Haar belassen werden.

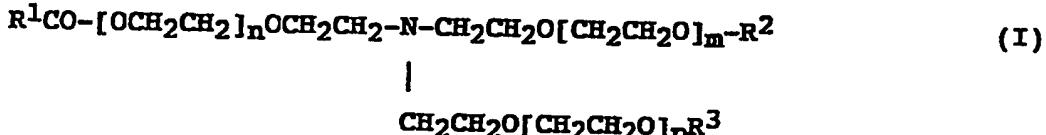
Als Wirkstoffe zur Verbesserung der Haarstruktur haben sich kationische Tenside, insbesondere quaternäre Ammoniumverbindungen wie beispielsweise Distearyldimethylammoniumchlorid (DSDMAC) alleine oder in Kombination mit verschiedenen wachsartigen Zusätzen, wie Kohlenwasserstoffen, Fettalkoholen oder Fett- 20 säureestern bewährt [Parf. Kosm. 56, 157 (1975)]. Von Nachteil ist hierbei jedoch, daß die genannten Kationentenside eine unzureichende biologische Abbaubarkeit aufweisen und somit bei Eintragung in Oberflächengewässer im Laufe der Zeit die Funktionsfähigkeit aquatischer Lebensgemeinschaften beeinträchtigen können.

Aus der Deutschen Patentanmeldung DE-A1 35 27 974 sind darüber hinaus Ester des Betains mit Fettalkoholen oder Fettalkoholpolyglycolethern für den Einsatz in sauren Haarpflegemitteln bekannt. Die Betainester weisen zwar eine hohe ökotoxikologische Verträglichkeit auf, sind jedoch im Hinblick auf Kämmbarkeitsverbesserung, Antistatik, Griff und Ausspülverhalten unbefriedigend und zudem im sauren Bereich nicht hydrolysestabil.

In der älteren Deutschen Patentanmeldung DE-A1 41 38 630 hat die Anmelderin bereits vorgeschlagen, als kationische Tenside quaternierte Fetsäuretriethanolaminester-Salze, sogenannte "Esterquats", in sauren Haarpflegemitteln einzusetzen. In der Praxis hat sich jedoch gezeigt, daß sowohl die Wasserdispergierbarkeit dieser 30 Produkte, als auch ihre Lagerstabilität nicht immer voll zufriedenstellend ist.

Die Aufgabe der Erfindung hat somit darin bestanden, ein Verfahren zur Herstellung von Esterquats mit verbesserter Wasserdispergierbarkeit und höherer Lagerbeständigkeit zu entwickeln, die sich mit Vorteil in Haarpflegemitteln einsetzen lassen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung fester Esterquats mit verbesserter Wasserdispergierbarkeit, bei dem man Fetsäuretriethanolaminester der Formel (I)



40

in der  $\text{R}^1\text{CO}$  für einen gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder  $\text{R}^1\text{CO}$  und  $n$ ,  $m$  und  $p$  in Summe für O oder Zahlen von 1 bis 10 stehen, in Gegenwart von

- a) Dispergatoren, ausgewählt aus der Gruppe, die von Fettalkoholen, Fetsäuremonoglyceriden und Dialkylethern gebildet wird, und gegebenenfalls
- 50 b) Emulgatoren, ausgewählt aus der Gruppe, die von Fettalkoholpolyglycolethern, Fetsäuremonoglyceridpolyglycolethern, Fetsäurepolyglyceridpolyglycolethern, Polysorbiten und Alkyloligoglucosiden gebildet wird, in an sich bekannter Weise mit Alkylierungsmitteln quaterniert.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich die Quaternierung von Fetsäuretriethanolaminestern auch in Gegenwart der genannten Dispergatoren und gegebenenfalls Emulgatoren durchführen läßt. Auf diese Weise werden lösemittelfreie, insbesondere alkoholfreie, feste Esterquats erhalten, die sich leicht in Wasser dispergieren lassen. Die Erfindung schließt die Erkenntnis ein, daß der nachträgliche Zusatz der genannten Dispergatoren zu nach konventionellen Verfahren hergestellten Esterquats die Wasserdispergierbarkeit nicht oder nur sehr geringfügig verbessert. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß die wäßrigen Lösungen der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Esterquats besonders lagerstabil sind, d. h., auch bei längerer Lagerung homogen bleiben und eine konstante Viskosität aufweisen. Produkte, denen schon bei der Quaternierung Dispergatoren und Emulgatoren zugesetzt worden sind, ergeben nach Auflösen in Wasser unmittelbar ein Haarpflegemittel mit ausgezeichneten anwendungstechnischen Eigenschaften.

Esterquats stellen eine bekannte Gruppe kationischer Tenside dar, die üblicherweise durch Veresterung von Triethanolamin bzw. Triethanolaminpolyglycolethern mit Fetsäuren und nachfolgende Quaternierung in organischen Lösungsmitteln erhalten werden. Herstellung und Eigenschaften der Esterquats sind beispielsweise in der WO 91/01 295 (Henkel) sowie den Übersichtsartikeln von O. Ponsati in C. R. CED-Kongreß, Barcelona, 167 (1992) und R. Puchta in C. R. CED-Kongreß, Sitges, 59 (1993) beschrieben.

Im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens werden vorzugsweise technische Mono-/Di-/Triester-Gemische eingesetzt, bei denen der Veresterungsgrad im Bereich von 1,2 bis 2,2, vorzugsweise 1,5 bis 1,9 liegt. Besonders bevorzugt sind Ester, die sich von technischen C<sub>12/18</sub>- bzw. C<sub>16/18</sub>-Fettsäuren, wie beispielsweise Palmfettsäure, Kokosfettsäure oder Talgfettsäure ableiten und eine Iodzahl im Bereich zwischen 0 und 40 aufweisen können.

Als geeignete Dispergatoren kommen insbesondere Fettalkohole der Formel (II) in Frage

5

R<sup>3</sup>-OH (II)

in der R<sup>3</sup> für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen steht.

Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Iso-stearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol und Erucylalkohol sowie deren technische Gemische, wie sie beispielsweise bei der Hochdruckhydrierung von Fettsäuremethylestern oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese anfallen. Vorzugsweise werden technische Kokos- oder Talgfettalkohole mit 12 bis 18, vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen eingesetzt.

Als weitere Dispergatoren können Fettsäuremonoglyceride der Formel (III) eingesetzt werden

10

15



20

in der R<sup>4</sup>CO für gesättigte und/oder ungesättigte Acylreste mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen steht.

Typische Beispiele sind Monoglyceride der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Druckspaltung von Fetten und Ölen anfallen. Vorzugsweise werden Monoglyceride der Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure und/oder Ölsäure eingesetzt. Bei den Monoglyceriden handelt es sich ebenfalls um bekannte Stoffe, die beispielsweise durch Umesterung von Rindertalg oder Sonnenblumenöl neuer Züchtung und nachfolgender Anreicherung über eine Molekulardestillation erhalten werden können. Üblicherweise gelangen technische Monoglyceride zum Einsatz, die einen Gehalt an Di- und Triglyceriden von in Summe unter 40 Gew.-% aufweisen können.

25

Als weitere Dispergatoren kommen schließlich auch Dialkylether der Formel (IV) in Betracht

30

R<sup>5</sup>-O-R<sup>6</sup> (IV)

35

in der R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> unabhängig voneinander für Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen stehen.

Auch hierbei handelt es sich um bekannte Stoffe, die nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Verfahren zu ihrer Herstellung, beispielsweise durch Kondensation von Fettalkoholen in Gegenwart von p-Toluolsulfonsäure, sind beispielsweise aus Bull.Soc. Chim.France, 333 (1949), DE-A1 40 39 950 (Hoechst) sowie DE-A1 41 03 489 (Henkel) bekannt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind symmetrische Dialkylether bevorzugt, die 6 bis 12 Kohlenstoffatomen in den Alkylresten aufweisen. Als besonders vorteilhaft haben sich Dialkylether der Formel (IV) erwiesen, in der R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> für Octyl- und/oder 2-Ethylhexylreste stehen. Die im Sinne der Erfindung besonders bevorzugten Dialkylether sind somit Di-n-octylether und Di-2-ethylhexylether.

40

45

Als Emulgatoren kommen beispielsweise Fettalkoholpolyglycolether der Formel (V) in Betracht

R<sup>7</sup>O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>q</sub>H

50

in der R<sup>7</sup> für einen Alkylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und q für Zahlen von 10 bis 40 steht.

Typische Beispiele sind Anlagerungsprodukte von durchschnittlich 10 bis 40, vorzugsweise 20 bis 25 Mol Ethylenoxid an Fettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie etwa Cetylstearylalkohol-20 EO-Addukt oder Isostearylalkohol-25 EO-Addukt, die eine konventionelle oder eingeengte Homogenverteilung aufweisen können.

55

Als weitere Emulgatoren können Anlagerungsprodukte von durchschnittlich 10 bis 40 Mol Ethylenoxid an Fettsäuremonoglyceride der Formel (VI) eingesetzt werden



60

65

in der R<sup>8</sup>CO für einen Acylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen steht. Typische Beispiele sind Anlagerungsprodukte von durchschnittlich 10 bis 40, vorzugsweise 20 bis 25 Mol Ethylenoxid an technisches Laurinsäuremonoglycerid, Palmitinsäuremonoglycerid, Stearinäuremonoglycerid und/oder Ölsäuremonoglycerid.

Des weiteren geeignet sind Fettsäureoligoglyceridpolyglycoether, d. h. Anlagerungsprodukte von durchschnittlich 10 bis 40, vorzugsweise 20 bis 25 Mol Ethylenoxid an Ester von Fettsäuren mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen mit technischen Oligoglyceringemischen. Typische Beispiele sind Addukte des Ethylenoxids an Mono-, Di-, Tri-, Tetra- und/oder Pentaester des Di-, Tri-, Tetra-, Penta- und/oder Oligoglycerins mit Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure und/oder Ölsäure.

Weiter in Betracht kommen Polysorbate, d. h. Anlagerungsprodukte von durchschnittlich 10 bis 40 Mol Ethylenoxid an Sorbitanester in Frage, deren Fettsäurekomponente sich von Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure und/oder Ölsäure ableitet. Typische Beispiele sind Addukte von durchschnittlich 10 bis 40, vorzugsweise 20 bis 25 Mol Ethylenoxid an Mono-, Di-, Sesqui- und/oder Triester des Sorbitans mit Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure und/oder Ölsäure.

Als weitere Emulgatoren können schließlich Alkyloligoglucoside der Formel (VII) eingesetzt werden



in der  $R^9$  für einen Alkylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $G$  für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und  $z$  für Zahlen von 1 bis 10 steht.

Typische Beispiele sind Alkyloligoglucoside der Formel (VII), in der  $R^9$  für einen Alkylrest mit 8 bis 18, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen und  $z$  für Zahlen von 1,1 bis 1,7 steht.

Wie zuvor schon erläutert, besteht der Kern der Erfindung darin, ein leicht dispergierbares Esterquat zu erzeugen, dem der Dispergator und gegebenenfalls der Emulgator schon während der Herstellung zugesetzt wird. Abgesehen von den bereits zuvor geschilderten anwendungstechnischen Vorteilen, wird auf diese Weise elegant die ansonsten erforderliche Mitverwendung eines organischen Lösungsmittels in der Quaternierungsstufe umgangen.

Üblicherweise können die erfindungsgemäßen Esterquats die Dispergatoren in solchen Mengen enthalten, daß ihr Anteil 10 bis 90, vorzugsweise 50 bis 70 Gew.-% – bezogen auf das Endprodukt – beträgt. Der Anteil der Emulgatoren kann 0 bis 30, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-% – bezogen auf das Endprodukt – betragen. Praktisch bedeutet dies, daß die Alkylierung in Gegenwart mindestens eines Dispergators durchgeführt wird. Die Erfindung schließt jedoch die Möglichkeit ein, daß die Alkylierung auch in Gegenwart mindestens eines Dispergators und eines Emulgators erfolgt. Für die Einstellung eines gewünschten Dispergator- bzw. Emulgatorhaltes im Endprodukt ist es erforderlich, die berechnete Menge Dispergator bzw. Emulgator dem Ester vor der Quaternierung zuzusetzen. Die erforderlichen Verhältnisse zu berechnen, bleibt dem Fachmann überlassen, der hierzu nicht erforderlich tätig werden muß.

Die Alkylierung der Fettsäuretriethanolaminester kann in an sich bekannter Weise durchgeführt werden. Hierzu wird der Ester vorgelegt und mit dem Alkylierungsmittel – das man üblicherweise in äquimolaren Mengen oder leichtem Unterschub einsetzt – bei erhöhten Temperaturen geführt. Nach Abschluß der Reaktion kann nichtumgesetztes Alkylierungsmittel durch Zugabe einer geringen Menge Aminosäure, vorzugsweise Glycerin, zerstört werden. Als Alkylierungsmittel kommen in diesem Zusammenhang Alkylhalogenide, Dialkylsulfate und Ethylenoxid – letzteres in Gegenwart von Dialkylphosphaten – in Betracht. Vorzugsweise betrifft das erfindungsgemäße Verfahren methylquaternierte Esterquats in Form ihrer Chloride oder Methylsulfat-Salze sowie Esterquat-Salze, die mit 1 bis 5 Mol Ethylenoxid quaterniert worden sind.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft Haarpflegemittel enthaltend

14 bis 86 Gew.-% quaternierte Fettsäuretriethanolaminester-Salze gemäß der allgemeinen Formel (I),

14 bis 86 Gew.-% Dispergatoren,

5 bis 30 Gew.-% Emulgatoren,

mit der Maßgabe, daß sich die Prozentangaben mit Wasser zu 100 Gew.-% addieren.

Im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Haarpflegemittel unmittelbar erhalten, indem man die Fettsäuretriethanolaminester in Gegenwart der entsprechenden Mengen an Dispergatoren und Emulgatoren quaterniert und das Reaktionsprodukt anschließend in Wasser löst bzw. dispergiert. Es ist jedoch ebenfalls möglich, die festen Esterquats, die nur die Dispergatorkomponente enthalten, in Wasser zu lösen und den Emulgator nachträglich zuzumischen.

Unter Haarpflegemittel sind in diesem Zusammenhang beispielsweise Haarshampoos, Haarspülungen, Haarfestiger, Fönfestiger und dergleichen zu verstehen; vorzugsweise weisen die Mittel einen pH-Wert im Bereich von 3 bis 5, vorzugsweise 3 bis 4 auf.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Produkte sind leicht in Wasser dispergierbar. Die Dispersionen bzw. Emulsionen sind homogen und lagerbeständig und weisen ausgezeichnete anwendungstechnische Eigenschaften im Hinblick auf die Verbesserung der Kämmbarkeit und die Verminderung der elektrostatischen Aufladung von Haaren auf.

60

#### I. Herstellungsbeispiele

a) Veresterung. In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rührer, Innenthermometer und Destillationsaufsatz wurden 324 g (1,2 mol) teilgehärtete C<sub>16/18</sub>-Talgfettsäure (Iodzahl = 40), 149 g (1 mol) Triethanolamin und 1,4 g 50 gew.-%ige unterphosphorige Säure gegeben. Über einen Zeitraum von 4 h wurde die Reaktionsmischung bei einem verminderten Druck von 40 mbar auf eine Temperatur von 160°C erhitzt, bis die Säurezahl unterhalb von 5 lag. Anschließend wurde der rohe Talgfettsäuretriethanolaminester abgekühlt, der Reaktionsansatz entspannt und unter ständigem Rühren innerhalb von 15 min 1 Liter Luft durchgeleitet.

b) Quaternierung. In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler wurde eine Mischung von 45 g (0,1 mol) des Esters aus a) in 105 g Dispergator A (C<sub>16</sub>/18-Talgfettalkohol), B (Glycerinmonostearat) oder C (Di-n-octylether) vorgelegt und unter Rühren auf 45°C erhitzt (Gewichtsverhältnis Esterquat Dispergator = 30 : 70). Innerhalb von 2 h wurden 12 g (0,095 mol) Dimethylsulfat zuge tropft. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Mischung weitere 2 h bei 60°C gerührt und nicht umgesetztes DMS durch Zusatz von 0,4 g (0,005 mol) Glycin zerstört. Das wasserfreie Esterquat/ Dispergator-Gemisch wurde als hellfarbige, wachsartige Masse erhalten, die anschließend mechanisch geschuppt wurde.

5

## II. Anwendungstechnische Beispiele

Die wasserfreien, festen Esterquats aus I) wurden in eine saure Haarspülung der folgenden Rezeptur eingearbeitet:

10

Esterquat	5,7 Gew.-%
Emulgator	0,5 Gew.-%
Wasser	ad 100 Gew.-%

15

Als Emulgator wurde Cetylstearylalkohol-20 EO (Eumulgin® B2, Fa. Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG) eingesetzt; der pH-Wert der Spülungen wurde auf 3,5 eingestellt. Die Emulsionsbildung erfolgte unter schwachem Rühren bei Raumtemperatur. In allen Fällen wurden homogene, kosmetisch elegante Emulsionen erhalten. Die Viskosität der Emulsionen wurde nach 1, 2 und 15 d Lagerung bestimmt (Brookfield RVT, 20°C, 10 Upm). Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt:

20

Tabelle 1

25

### Viskositätsmessungen

Bsp.	Esterquat	Dispergator	Viskosität (mPas)		
			1 d	2 d	15 d
1	A1	A	9000	9400	8250
2	A2	B	9100	9300	8300
3	A3	C	9050	9350	8300

30

35

40

45

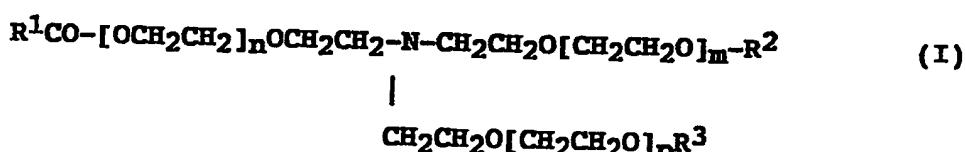
50

Zum Vergleich wurde ein handelsübliches Esterquat (Dehyquart® AU 36, 90 Gew.-%ig in Isopropylalkohol, Fa. Pulra S.A., Barcelona/ES) zunächst vom Lösungsmittel befreit, anschließend — also nachträglich — mit den genannten Dispergatoren A, B oder C vermischt und in die genannte Rahmenrezeptur eingesetzt.

In allen drei Versuchen zeigte sich, daß zur Emulsionsbildung eine im Vergleich deutlich höhere Scherleistung erforderlich war. Im Hinblick auf die Viskosität der Vergleichsemulsionen wurden zwar ähnliche Anfangswerte erreicht, jedoch schon nach kurzer Lagerung eine rasche Viskositätsabnahme beobachtet.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung fester Esterquats mit verbesserter Wasserdispergierbarkeit, bei dem man 55  
Fettsäuretriethanolaminester der Formel (I)



60

65

in der R<sup>1</sup>CO für einen gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff oder R<sup>1</sup>CO und n, m und p in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 10 stehen, in Gegenwart von

5 a) Dispergatoren, ausgewählt aus der Gruppe, die von Fettalkoholen, Fettsäuremonoglyceriden und Dialkylethern gebildet wird, und gegebenenfalls  
b) Emulgatoren, ausgewählt aus der Gruppe, die von Fettalkoholpolyglycolethern, Fettsäuremonoglyceridpolyglycolethern, Fettsäurepolyglyceridpolyglycolethern, Polysorbaten und Alkyloligoglucosiden gebildet wird,  
in an sich bekannter Weise mit Alkylierungsmitteln quaterniert.

10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Emulgatoren Anlagerungsprodukte von durchschnittlich 10 bis 40 Mol Ethylenoxid an Ester von Fettsäuren mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen mit technischen Oligoglyceringemischen einsetzt.

15 3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Emulgatoren Anlagerungsprodukte von durchschnittlich 10 bis 40 Mol Ethylenoxid an Sorbitanester einsetzt, deren Fettsäurekomponente sich von Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure und/oder Ölsäure ableitet.

4. Haarpflegemittel, enthaltend

14 bis 86 Gew.-% quaternierte Fettsäuretriethanolaminester-Salze gemäß der allgemeinen Formel (I) des Anspruchs 1,  
14 bis 86 Gew.-% Dispergatoren,  
5 bis 30 Gew.-% Emulgatoren,

20 mit der Maßgabe, daß sich die Prozentangaben mit Wasser zu 100 Gew.-% addieren.

25

30

35

40

45

50

55

60

65